

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  
**B01J 2/04**

(11) Numéro de publication internationale: **WO 97/15386**

(43) Date de publication internationale: 1er mai 1997 (01.05.97)

A1

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01654

(22) Date de dépôt international: 23 octobre 1996 (23.10.96)

(30) Données relatives à la priorité:

95/12586 25 octobre 1995 (25.10.95) FR  
96/01123 31 janvier 1996 (31.01.96) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE (FR/FR); 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUERIN, Gilles (FR/FR); 17, avenue Edouard-Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). MORVAN, Mikel (FR/FR); 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR).

(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie-Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KG, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: WATER-REDISPERSIBLE GRANULES INCLUDING A LIQUID ACTIVE MATERIAL

(54) Titre: GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UNE MATIÈRE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE

(57) Abstract

Water-redispersible granules prepared by drying a water-in-oil emulsion including at least one active material in the form of a hydrophobic liquid; at least one water-soluble compound capable of forming, during the drying process, a solid continuous film in which droplets of the hydrophobic active material are trapped; water; and at least one main surfactant with a binary water-surfactant phase diagram comprising an isotropic phase that is fluid at 25 °C up to a surfactant concentration of at least 50 wt %, followed at higher concentrations by a hexagonal, cubic or lamellar liquid crystal phase that is stable at least up to 65 °C.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des granulés redispersibles dans l'eau, obtenus par séchage d'une émulsion huile dans eau comprenant: au moins une matière active sous forme de liquide hydrophobe; au moins un composé hydrosoluble susceptible de former au cours de l'opération de séchage un film continu solide emprisonnant les gouttelettes de matière active hydrophobe; de l'eau; et au moins un agent tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau-agent tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25 °C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie, à des concentrations supérieures, d'une phase cristal liquide de type hexagonal, cubique ou lamellaire stable au moins jusqu'à 65 °C.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Arménie                   | GB | Royaume-Uni                                   | MW | Malawi                |
| AT | Autriche                  | GE | Géorgie                                       | MX | Mexique               |
| AU | Australie                 | GN | Guinée  | NE | Niger                 |
| BB | Barbade                   | GR | Grèce   | NL | Pays-Bas              |
| BE | Belgique                  | HU | Hongrie                                       | NO | Norvège               |
| BF | Burkina Faso              | IE | Irlande                                       | NZ | Nouvelle-Zélande      |
| BG | Bulgarie                  | IT | Italie  | PL | Pologne               |
| BJ | Bénin                     | JP | Japon   | PT | Portugal              |
| BR | Brazil                    | KE | Kenya   | RO | Roumanie              |
| BY | Bélarus                   | KG | Kirghizistan                                  | RU | Fédération de Russie  |
| CA | Canada                    | KP | République populaire démocratique<br>de Corée | SD | Soudan                |
| CF | République centrafricaine | KR | République de Corée                           | SE | Suède                 |
| CG | Congo                     | KZ | Kazakhstan                                    | SG | Singapour             |
| CH | Suisse                    | LI | Liechtenstein                                 | SI | Slovénie              |
| CI | Côte d'Ivoire             | LK | Sri Lanka                                     | SK | Slovaquie             |
| CM | Cameroun                  | LR | Libéria                                       | SN | Sénégal               |
| CN | Chine                     | LT | Lituanie                                      | SZ | Swaziland             |
| CS | Tchécoslovaquie           | LU | Luxembourg                                    | TD | Tchad                 |
| CZ | République tchèque        | LV | Lettonie                                      | TG | Togo                  |
| DE | Allemagne                 | MC | Monaco  | TJ | Tadjikistan           |
| DK | Danemark                  | MD | République de Moldova                         | TT | Trinité-et-Tobago     |
| EE | Estonie                   | MG | Madagascar                                    | UA | Ukraine               |
| ES | Espagne                   | ML | Mali  | UG | Ouganda               |
| FI | Finlande                  | MN | Mongolie                                      | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FR | France                    | MR | Mauritanie                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| GA | Gabon                     |    |   | VN | Viet Nam              |

## **GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UNE MATIERE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE**

La présente invention a pour objet des granulés redispersables dans l'eau comprenant une matière active sous forme liquide.

5 Dans certains domaines, comme par exemple ceux de l'alimentaire, de la cosmétique ou encore des peintures, on est conduit à préparer des formulations à partir de matières actives sous la forme de liquide hydrophobe. L'une des possibilités de formulation est de préparer des émulsions huile dans eau de telles matières.

10 Cependant, on se trouve en face de problèmes liés à la stabilité au stockage de ces émulsions. En effet, il est courant de constater une séparation de phase plus ou moins importante des constituants de l'émulsion. En outre, on peut être confronté à des problèmes de désactivation de la matière active, ladite matière active pouvant se dégrader par hydrolyse lors du stockage.

15 Enfin, il n'est pas à négliger le fait que pour être facilement manipulables et pompables, de telles formulations présentent des teneurs relativement peu élevées en matière active et une quantité d'eau importante.

La présente invention a donc pour objectif de proposer une alternative originale aux problèmes mentionnés ci-dessus en ce sens que les formulations proposées sont des poudres pouvant contenir des concentrations élevées en matière active initialement  
20 sous forme liquide hydrophobe.

Ainsi, elle a pour objet des granulés redispersable dans l'eau, obtenus par mélange puis séchage d'au moins une matière active, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble et comprenant :

25 - au moins une matière active sous forme de liquide hydrophobe,  
- au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie, à des concentrations supérieures, d'une phase cristal liquide de type hexagonale, cubique ou lamellaire stable au moins jusqu'à 65°C,

30 - au moins un composé hydrosoluble.

L'invention a de même pour objet un procédé de préparation de tels granulés consistant à mettre en oeuvre les étapes suivantes :

35 - on prépare une émulsion d'au moins une matière active, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble,  
- on sèche l'émulsion ainsi obtenue.

Ladite invention a plus particulièrement pour objet des granulés redispersables dans l'eau, obtenus par séchage d'une émulsion huile dans eau comprenant :

- au moins une matière active sous forme de liquide hydrophobe,

- au moins un composé hydrosoluble susceptible de former au cours de l'opération de séchage un film continu solide emprisonnant les gouttelettes de matière active hydrophobe

- de l'eau

- 5       - et au moins un agent tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau-agent tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie à des concentrations supérieures, d'une phase cristal liquide de type hexagonale, cubique ou lamellaire stable au moins jusqu'à 65°C.

- 10       Les granulés selon la présente invention présentent de nombreux avantages.

- Tout d'abord, leur mise en forme permet d'éviter tous les problèmes dus à l'emploi d'émulsions. Ainsi, les problèmes d'instabilité au stockage sont évités, tels que notamment le crémage, la floculation, le mûrissement et la coalescence. Ces différents phénomènes sont décrits dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY",  
15       volume 1 par Paul BECHER aux éditions MARCEL DEKKER INC., 1983.

      Un autre avantage de la présente invention est que les concentrations en matières actives peuvent être très élevées en comparaison avec les émulsions. Par conséquent, lors de l'utilisation de ces granulés, une plus faible quantité de granulés sera suffisante.

- 20       Par ailleurs, la mise en forme selon l'invention permet de résoudre le problème de la désactivation de la matière active lorsque celle-ci est sensible à l'hydrolyse.

      La présente invention permet aussi de disposer d'une préformulation sous forme de granulés, donc plus facilement utilisable que des émulsions par exemple, dans le cas où ladite préformulation est ajoutée à une formulation en poudre.

- 25       En outre, les granulés selon l'invention, préparés à partir d'une émulsion, présentent l'avantage de se redisperser spontanément dans l'eau, pour donner à nouveau une émulsion présentant une granulométrie voisine de celle de l'émulsion initiale.

- 30       Enfin, la présente invention propose une solution aux problèmes de la mise en forme de produits liquides qui sont habituellement formulés par absorption sur un support. Ces formulations sont souvent peu concentrées en matière active et il peut se produire une séparation de phases entre le support et la matière active par migration de la matière active au cours du stockage.

      Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

- 35       Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les granulés selon l'invention comprennent au moins une matière active sous la forme d'un liquide hydrophobe.

      Toutes les matières actives conviennent à l'invention dans la mesure où elles se présentent à température ambiante sous forme de liquide non miscible dans l'eau, ou

très faiblement miscible dans l'eau, ou encore sous une forme solubilisée dans un solvant organique faiblement ou non miscible dans l'eau.

Par faiblement miscible, on entend des matières actives ou les solvants dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids.

5 Par la suite, on entendra par matière active, soit la matière active pure, soit la matière active solubilisée dans un solvant, soit un solvant.

A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de l'alimentaire, on peut citer les mono-, di- et triglycérides, les huiles essentielles, les arômes, les colorants.

10 A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de la cosmétique on peut citer les huiles silicones appartenant par exemple à la famille des diméthicones.

A titre d'exemple de matières actives convenables pour la réalisation de l'invention, dans le domaine des peintures, on peut citer les résines alkydes, les résines époxy, les isocyanates bloqués ou non.

15 Dans le domaine du papier, on peut citer à titre d'exemple les résines de collage et d'hydrofugation telles que le dimère d'alkylcétène (AKD) ou l'anhydride alcényle succinique (ASA).

Dans le domaine de la détergence, on peut mentionner en tant que matière active possible les agents supprimeurs de mousse tels que  
20 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires  
. les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates  
. les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice.

25 Il est de même possible d'utiliser des matières actives telles que les lubrifiants pour le travail ou la déformation des matériaux.

Lorsque la matière active est un solvant ou un mélange de solvants, on met en oeuvre des solvants pas ou peu miscibles dans l'eau au sens précédemment indiqué. Parmi les solvants susceptibles d'être utilisés, on peut citer les solvants mis en oeuvre pour le nettoyage ou le décapage, tels que les coupes pétrolières aromatiques, les  
30 composés terpéniques comme le D-limonène, ou encore le L-limonène, ainsi que les solvants comme le Solvesso. Conviennent aussi comme solvants, les esters aliphatiques, comme les esters méthyliques d'un mélange d'acides acétique, succinique et glutarique (mélange d'acides sous-produit de la synthèse du Nylon), les huiles comme l'huile de vaseline, et les solvants chlorés.

35 Bien évidemment, cette liste n'est donnée qu'à titre indicatif et ne saurait être exhaustive.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les matières actives peuvent être mises en oeuvre telles quelles ou encore en présence d'un solvant organique. Plus

particulièrement, ce solvant est choisi parmi les produits non solubles ou peu miscibles dans l'eau.

Par exemple, on peut mentionner les huiles minérales, les mono- di- et triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés ; il peut s'agir de triglycérides de  
5 synthèse ou naturels, les coupes pétrolières aromatiques, les composés terpéniques (D-limonène, L-limonène), les esters aliphatiques et les solvants chlorés.

Les granulés redispersables selon l'invention comprennent en outre au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif comporte  
10 une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50% en poids de tensio-actif, suivie, à des concentrations supérieures, d'une phase cristal liquide de type hexagonale, cubique ou lamellaire stable au moins jusqu'à 65°C.

La description de ces phases est donnée par exemple, dans l'ouvrage de R.G. LAUGHLIN intitulé "The AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS" -  
15 ACADEMIC PRESS - 1994. Leur identification par diffusion de rayonnements (X et neutrons) est décrite dans l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION" - ACADEMIC PRESS - 1968.

Plus particulièrement, la phase cristal liquide du tensio-actif principal est stable jusqu'à une température au moins égale à 60 °C. Selon un mode de réalisation préféré  
20 de l'invention, la phase cristal liquide est stable jusqu'à une température au moins égale à 55°C.

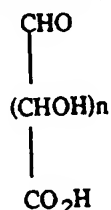
On précise ici que la phase isotrope fluide peut être coulée, tandis que la phase cristal liquide ne le peut pas.

Le tensio-actif principal peut être de type non ionique ou ionique.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on met en oeuvre des tensio-  
25 actifs principaux présentant un diagramme de phases binaire tel que décrit ci-dessus et choisis parmi les tensio-actifs glycolipidiques ioniques.

Parmi les tensio-actifs glycolipidiques ioniques, on utilise plus particulièrement les dérivés des acides uroniques.

Les acides uroniques correspondants à la formule générale suivante, représentent  
30 un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention :



avec n représentant un nombre entier variant de 1 à 4.

Des exemples de composés de ce type sont notamment les acides galacturonique, glucuronique, D-mannuronique, L-iduronique et L-guluronique, sans toutefois être limité à ces acides.

- 5 La chaîne hydrocarbonée du tensio-actif, qui peut être substituée ou non, est une chaîne saturée ou non saturée comportant de 6 à 24 atomes de carbone et préférentiellement de 8 à 16 atomes de carbone.

- On peut mettre en oeuvre de manière plus particulière des composés dérivant des acides galacturonique et glucuronique. La description de ces produits ainsi que leur procédé de préparation sont décrits notamment dans la demande de brevet  
10 EP 532 370.

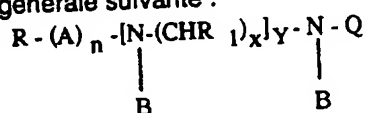
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise en tant que tensio-actifs principaux, des dérivés de l'acide galacturonique sous forme de sels.

- Plus particulièrement, le groupement hydroxyle porté par le carbone lié à l'oxygène endocyclique est remplacé par un groupement OR dans lequel R représente un radical  
15 alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 22 atomes de carbone.

Par ailleurs, le contre ion du sel dudit tensio-actif est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou encore un groupement ammonium quaternaire dans lequel les radicaux liés à l'atome d'azote, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle possédant 1 à 6 atomes de carbone.

- 20 Selon un second mode de réalisation préféré de la présente invention, on met en oeuvre un tensio-actif principal de type amphotère.

Les tensio-actifs amphotères convenables à la réalisation de l'invention ont plus particulièrement la formule générale suivante :



- 25 formule dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle comprenant 7 à 22 atomes de carbone, R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, A représente un groupement (CO) ou (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), n vaut 0 ou 1, x vaut 2 ou 3, y vaut 0 à 4, Q représente un radical -R<sub>2</sub> - COOM avec R<sub>2</sub> représentant un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de  
30 carbone, M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou encore un groupement ammonium quaternaire dans lequel les radicaux liés à l'atome d'azote, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle possédant 1 à 6 atomes de carbone, et B représente H ou Q.

- De préférence, M représente un atome d'hydrogène, le sodium, le potassium et un  
35 groupement NH<sub>4</sub>.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise des tensio-actifs de ce type comprenant au moins deux groupements carboxyliques. Ainsi, plus particulièrement, B représente le radical Q.

La fonction acide de ce composés peut se présenter indifféremment sous forme  
5 acide, sous forme salifiée, partiellement ou totalement.

Parmi ces tensio-actifs correspondants à la formule précédente, on met plus particulièrement en oeuvre les dérivés amphotères des alkyl polyamines comme l'amphionic XL<sup>®</sup>, le Mirataine H2C-HA<sup>®</sup> commercialisés par Rhône Poulenc ainsi que l'Ampholac 7T/X<sup>®</sup> et l'Ampholac 7C/X<sup>®</sup> commercialisés par Berol Nobel.

10 Selon un troisième mode de réalisation, on met en oeuvre un tensio-actif principal non-ionique dont la partie hydrophile contient un ou plusieurs motif(s) saccharide(s). Lesdits motifs saccharides contiennent généralement de 5 à 6 atomes de carbone. Ceux-ci peuvent dériver de sucres comme le fructose, le glucose, le mannose, le galactose, le talose, le gulose, l'allose, l'altose, l'idose, l'arabinose, le xylose, le lyxose  
15 et/ou le ribose.

Parmi ces agents tensio-actifs à structure saccharide, on peut mentionner les alkylpolyglycosides. Ceux-ci peuvent être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US-A-4 565 647 ; EP-A-132 043 ; EP-A-132 046 ; Tenside Surf. Det. 28, 419, 1991,3 ; Langmuir  
20 1993, 9, 3375-3384...) présentant un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant

- 25 . un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
  - . un groupe alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
  - . un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,5 motif glucose par mole
  - . un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> et en moyenne 1,6 motif glucose par mole
- commercialisés respectivement sous les dénominations GLUCOPON 600 EC<sup>®</sup>, GLUCOPON 600 CSUP<sup>®</sup>, GLUCOPON 650 EC<sup>®</sup>, GLUCOPON 225 CSUP<sup>®</sup>, par  
30 HENKEL.

Les tensio-actifs principaux qui viennent d'être décrits, peuvent être utilisés seuls. On ne sortirait cependant pas du cadre de la présente invention en employant plusieurs tensio-actifs, appartenant ou non à la même catégorie.

Les granulés redispersables selon l'invention comprennent en outre au moins  
35 composé hydrosoluble.

Les composés hydrosolubles sont plus particulièrement choisis parmi des espèces minérales telles que les silicates de métal alcalin, les polymétaphosphates de métal alcalin.



Les silicates les plus avantageux dans ce type d'application, sont ceux présentant un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  compris entre 1,6 et 3,5 avec M représentant un atome de sodium ou de potassium.

A titre d'exemple particulier de polymétaphosphate, on peut citer l'hexamétaphosphate de sodium.

Les composés hydrosolubles peuvent de même être choisis parmi des espèces organiques comme l'urée, les sucres et leurs dérivés.

Parmi les sucres et leurs dérivés, on peut mentionner les oses (ou monosaccharides), les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés. On entend des composés dont la masse moléculaire en poids est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

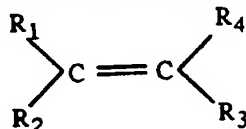
Les aldoses tels que le glucose, mannose, galactose et les cétooses tels que le fructose sont des exemples d'oses convenables à la présente invention.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) fortement dépolymérisés convenables sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS éditeurs, 1987. Plus particulièrement, on met en oeuvre des polyholosides dont la masse moléculaire en poids est plus particulièrement inférieures à 20000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube. Ces polysaccharides présentent de préférence un poids de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500 g/l.

Conviennent également les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :



formule dans laquelle  $\text{R}_i$ , identiques ou différents, représentent H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$  avec  $n = 0$  à 4.

A titre d'exemples non limitatifs de composés de ce type, on peut citer les acides acrylique, métacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également à l'invention, les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les vinyl amides telle que la vinylpyrrolidinone. On peut également  
5 citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl ether et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTHEMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3<sup>ème</sup> édition - Wiley interscience publication - 1982.

Conviennent également à l'invention les polymères peptidiques dérivés de la  
10 polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminodiacides. Ces polymères peuvent être aussi bien des hydrolysats d'homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et  
15 d'acides aminés autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. Les masses moléculaires en poids de ces macromolécules sont plus particulièrement  
20 inférieures à 20000 g/mole et, préférentiellement comprises entre 1000 et 5000 g/mole.

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles en combinaison.

Selon une seconde variante de l'invention, le composé hydrosoluble est choisi parmi les tensio-actifs principaux. Tout ce qui a été écrit à leur propos ne sera pas repris  
25 ici.

Les granulés redispersibles de la présente invention peuvent contenir en outre au moins un tensio-actif supplémentaire ionique.

Les tensio-actifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensio-actifs amphotères comme les alkyl-bétaïnes, les  
30 alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamidopropyl-diméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkylamphodipropionates, les alkylsulfates ou les alkylamidopropyl-hydroxysulfates, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

On peut de même utiliser des agents tensio-actifs supplémentaires anioniques, tels que les sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les  
35 alkylsuccinates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines,

les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther. Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium  $NR_4^+$  avec R, identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est possible d'ajouter aux granulés redispersables selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application de ces derniers.

Comme cela a été indiqué auparavant, les granulés redispersables selon l'invention, présentent des teneurs élevées en matière active.

La teneur en matière active hydrophobe représente au moins 20% du poids du granulé ; elle est de préférence comprise entre 40 et 90 parties en poids pour 100 parties en poids du granulé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en matière active est supérieure à 50 parties en poids. De préférence, cette teneur est d'au moins 70 parties en poids.

La quantité de tensio-actif principal est comprise entre 1 et 40 parties en poids, de préférence entre 1 et 30 parties en poids pour 100 parties en poids du granulé.

La quantité de composé hydrosoluble est comprise entre 7 et 50 parties en poids dans le granulé. Selon une variante particulière, cette quantité est comprise entre 8 et 30 parties en poids.

Le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le composé hydrosoluble est compris entre 20 / 80 - 90 / 10.

S'ils sont identiques, c'est-à-dire si les granulés selon l'invention comprennent au moins un tensio-actif principal jouant à la fois le rôle de tensio-actif et celui de composé hydrosoluble, la quantité totale de ce composé correspond bien entendu à la somme des deux gammes précitées.

Dans le cas où les granulés redispersables de l'invention comprennent au moins un tensio-actif supplémentaire, le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le tensio-actif supplémentaire est compris entre 5 et 10.

Le procédé de préparation des granulés redispersables va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le procédé consiste dans une première étape à préparer une émulsion dans l'eau d'au moins une matière active, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble.

L'émulsion peut aussi comprendre au moins un tensio-actif supplémentaire si un tel composé est employé.

Bien évidemment, dans le cas où des additifs classiques sont utilisés, on peut les ajouter lors de la formation de l'émulsion.

On peut mettre en oeuvre toutes les méthodes de préparation d'émulsions connues de l'homme du métier et qui sont décrites dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL DEKKER INC., 1983.

5       Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe convient à la préparation des granulés selon l'invention. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à préparer un mélange contenant l'eau et le ou les tensio-actifs, y compris le composé hydrosoluble, puis à introduire la matière active sous forme liquide, sous agitation.

10       Une autre méthode convenable est l'émulsification par inversion de phases. Selon cette voie, on mélange la matière active avec le tensio-actif principal, et l'on introduit goutte à goutte et sous agitation, l'eau qui peut contenir les autres constituants tels que le composé hydrosoluble par exemple. A partir d'une certaine quantité d'eau introduite, il se produit une inversion de l'émulsion. On obtient alors une émulsion directe huile dans eau. On dilue ensuite l'émulsion obtenue dans l'eau de manière à obtenir une fraction  
15       volumique en phase dispersée appropriée.

On peut enfin préparer l'émulsion en mettant en oeuvre des broyeurs colloïdaux tels que MENTON GAULIN® et MICROFLUIDIZER® (MICROFLUIDICS).

La granulométrie moyenne de l'émulsion est en général comprise entre 0,1 et 10 µm et préférentiellement entre 0,2 et 5 µm.

20       Selon une variante de l'invention, on prépare au préalable un mélange comprenant l'eau et le solide hydrosoluble (préémulsion).

L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.

25       La quantité de matière sèche de l'émulsion est généralement comprise entre 10 et 70 % en poids et préférentiellement entre 40 et 60% en poids.

Les teneurs respectives des divers constituants sont choisies de telle sorte que les granulés séchés présentent la composition définie auparavant.

La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher l'émulsion ainsi formulée pour obtenir les granulés.

30       La méthode mise en oeuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir des granulés peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier. Cependant, selon une réalisation particulière de l'invention, on met en oeuvre une méthode de séchage rapide de l'émulsion.

35       Convienent à ce titre la lyophilisation, qui correspond à une étape de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou bien encore le séchage par atomisation.

Ces modes de séchage, et plus particulièrement le dernier, sont particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés.

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud, dans des conditions telles que la température du produit au cours du séchage soit d'au moins 55°C.

Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette seconde étape de séchage. On recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice, la bentonite, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée et le sulfoaluminate de calcium.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être présentés.

#### EXEMPLE 1

15

On prépare une émulsion de composition suivante :

|    | <u>Composition</u>                     | <u>% poids</u> |
|----|--|----------------|
|    | huile de vaseline                      | 36             |
| 20 | décyl D-galactoside uronate de sodium* | 4              |
|    | eau                                    | 60             |

(\*) Le décyl D-galactoside uronate de sodium est commercialisé par la société ARD. Le diagramme de phase binaire eau/tensio-actif comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration de 60% en poids de tensio-actif suivi d'une phase cristal liquide de type hexagonale. Cette phase hexagonale a été identifiée et caractérisée par diffusion des rayons X aux petits angles, conformément à l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION", à partir d'une solution aqueuse contenant 62% en poids de tensio-actif. Le spectre de diffusion X aux petits angles contient deux raies fines dont les espacements de BRAGG sont dans les rapports  $1 : 1/ (3)^{1/2}$ . Le paramètre de maille obtenu en mesurant les espacements des raies est égal à 47 Angstroems.

On réalise au préalable une préémulsion à l'aide d'un ULTRA-TURRAX® (IKA) par introduction de l'huile de vaseline dans l'eau contenant le tensio-actif. L'émulsion est ensuite introduite dans un broyeur colloïdal de type MICROFLUIDIZER-M110T®. La taille moyenne de l'émulsion mesurée à l'aide du granulomètre laser SYMPATEC® est de 0,5 µm.

L'émulsion résultante est séchée au moyen d'un atomiseur de laboratoire type BUCHI®, avec une température d'entrée des gaz (air) de 110°C.

On obtient des granulés présentant 90 % en poids d'huile.

La mise en contact des granulés avec l'eau entraîne leur dispersion spontanée et  
5 la formation d'une émulsion, qui après examen au microscope, présente une granulométrie voisine de celle de l'émulsion de départ.

## EXEMPLE 2

10

On prépare une émulsion de composition suivante :

|    | <u>Composition</u>          | <u>% poids</u> |
|----|-----------------------------|----------------|
|    | huile de vaseline           | 36             |
| 15 | alkyl polyaminocarboxylate* | 14             |
|    | eau                         | 50             |

(\*) L'alkyl polyaminocarboxylate est commercialisé sous le nom de AMPHIONIC XL par Rhône-Poulenc. Ce tensio-actif est en solution dans l'eau et présente un extrait sec égal  
20 à 40 % en poids. Le diagramme de phases binaire eau/tensio-actif comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration de 50% en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide visqueuse optiquement isotrope de type cubique. Cette phase a été identifiée et caractérisée par diffusion des rayons X aux petits angles dans une solution aqueuse contenant 52% de tensio-actif. Le spectre de diffusion X aux  
25 petits angles contient une série de cinq raies caractéristiques.

On réalise au préalable une préémulsion à l'aide d'un ULTRA-TURRAX® (IKA) par introduction de l'huile de vaseline dans l'eau contenant le tensio-actif. L'émulsion est ensuite introduite dans un broyeur colloïdal de type MICROFLUIDIZER-M110T®.

30 L'émulsion résultante est séchée au moyen d'un atomiseur de laboratoire type BUCHI®, avec une température d'entrée des gaz (air) de 110°C.

On obtient des granulés présentant 86,5 % en poids d'huile.

La mise en contact des granulés avec l'eau entraîne leur dispersion spontanée et  
la formation d'une émulsion, qui après examen au microscope, présente une  
35 granulométrie voisine de celle de l'émulsion de départ.

## EXEMPLE 3

|   | <u>Composition</u>                    | <u>% poids</u> |
|---|---------------------------------------|----------------|
|   | huile de vaseline                     | 32             |
|   | décyl D-galactoside uronate de sodium | 1,6            |
| 5 | lactose                               | 6,4            |
|   | eau                                   | 60             |

(\*) Le décyl D-galactoside uronate de sodium est commercialisé par la société ARD.

- 10 On réalise au préalable une préémulsion à l'aide d'un ULTRA-TURRAX® (IKA) par introduction de l'huile de vaseline dans l'eau contenant le tensio-actif et l'oligosaccharide. L'émulsion est ensuite introduite dans un broyeur colloïdal de type MICROFLUIDIZER-M110T®.

- 15 L'émulsion résultante est séchée au moyen d'un atomiseur de laboratoire de type BUCHI®, avec une température d'entrée des gaz (air) de 110°C.

On obtient des granulés présentant 80 % en poids d'huile.

La mise en contact des granulés avec l'eau entraîne leur dispersion spontanée et la formation d'une émulsion, qui après examen au microscope, présente une granulométrie voisine de celle de l'émulsion de départ.

20

#### EXEMPLE 4

|    | <u>Composition</u>                    | <u>% poids</u> |
|----|---------------------------------------|----------------|
| 25 | huile silicone 47V300                 | 33,3           |
|    | décyl D-galactoside uronate de sodium | 1,7            |
|    | urée                                  | 1,7            |
|    | silicate de sodium                    | 13,3           |
|    | eau                                   | 50             |

30

Le silicate de sodium présente un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 2. Il est en solution dans l'eau (extrait sec égal à 45 % en poids).

- 35 On réalise au préalable une préémulsion à l'aide d'un ULTRA-TURRAX® (IKA) par introduction de l'huile silicone dans l'eau contenant le tensio-actif et les composés hydrosolubles. L'émulsion est ensuite introduite dans un broyeur colloïdal de type MICROFLUIDIZER-M110T®.

On sèche l'émulsion obtenue au moyen d'un atomiseur de laboratoire de type BUCHI avec une température d'entrée des gaz (air) de 110°C.

On obtient des granulés dont la teneur en huile est de 78 % en poids.

La mise en contact des granulés avec l'eau entraîne leur dispersion spontanée et la formation d'une émulsion de granulométrie voisine de celle de l'émulsion de départ.

## 5 EXEMPLE 5

On prépare une émulsion de composition suivante :

|    | <u>Composition</u>                    | <u>% poids</u> |
|----|---------------------------------------|----------------|
| 10 | huile silicone 47V300                 | 40             |
|    | décyl D-galactoside uronate de sodium | 2              |
|    | urée                                  | 2              |
|    | hexamétaphosphate de sodium           | 6              |
|    | eau                                   | 50             |

15

On réalise au préalable une préémulsion à l'aide d'un ULTRA-TURRAX® (IKA) par introduction de l'huile silicone dans l'eau contenant le tensio-actif et les composés hydrosolubles. L'émulsion est ensuite introduite dans un broyeur colloïdal de type MICROFLUIDIZER-M110T®.

20

On sèche l'émulsion obtenue au moyen d'un atomiseur de laboratoire de type BUCHI® avec une température d'entrée des gaz (air) de 110°C.

On obtient des granulés dont la teneur en huile est de 80 % en poids.

La mise en contact des granulés avec l'eau entraîne leur dispersion spontanée et la formation d'une émulsion de granulométrie voisine de celle de l'émulsion de départ.

25

## EXEMPLE COMPARATIF

On prépare une émulsion de composition suivante :

|    | <u>Composition</u>             | <u>% poids</u> |
|----|--------------------------------|----------------|
| 30 | huile de vaseline              | 36             |
|    | n-octyl- $\beta$ -D-glucoside* | 4              |
|    | eau                            | 60             |

35

(\*) Le n-octyl- $\beta$ -D-glucoside est commercialisé par la société Sigma.

Le diagramme de phase binaire eau/tensio-actif comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration de 60% en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide de type hexagonale stable jusqu'à une température de 22°C. Une phase



cristal liquide de type cubique stable jusqu'à une température de 52°C, apparaît ensuite à une concentration de 75 % en poids de tensio-actif.

On réalise au préalable une préémulsion à l'aide d'un ULTRA-TURRAX® par introduction de l'huile de vaseline dans l'eau contenant le tensio-actif. L'émulsion est ensuite introduite dans un broyeur colloïdal de type MICROFLUIDIZER-M110T®. La taille moyenne de l'émulsion mesurée à l'aide du granulomètre laser SYMPATEC® est de 0,5 µm.

Cette émulsion ne peut pas être séchée sans éviter une coalescence massive et l'on ne peut pas obtenir de granulés.

#### EXEMPLE 6

15

On prépare dans un premier réacteur de 2 litres, muni d'un agitateur à pale cadre, un mélange de

- 100 parties en poids de solution de silicate de sodium, présentant un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 2 et un extrait sec de 45%

20

- et 100 parties en poids de GLUCOPON 600 CSUP à 50% d'extrait sec.

Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte, sous agitation à 500 tours/minute, dans un deuxième réacteur de 2 litres, muni d'un agitateur à pale cadre, contenant 65g d'anti-mousse silicone RHODORSIL 20472.

La conductimétrie du milieu est suivie pendant toute l'opération.

25

Au point d'inversion de phase (observation d'une augmentation brutale de la conductimétrie), on arrête l'addition de solution de silicate et de GLUCOPON 600 CSUP. On continue à agiter pendant quelques minutes.

On obtient une émulsion de taille moyenne de 2µm, dont la composition est la suivante :

30

- 14,9% de silicate exprimé en sec
- 33,6% d'anti-mousse
- 16,6% de GLUCOPON 600 CSUP, exprimé en sec
- le complément à 100% d'eau

Cette émulsion est ensuite séchée sur plaque de verre en étuve à 80°C, pendant une journée.

35

Le produit obtenu est broyable ; on obtient une poudre redispersable dans l'eau sous forme d'une émulsion.

**EXEMPLE 7**

Matières premières utilisées :

- polyacrylate de masse 20000 contenant 15% d'eau
- 5 - GLUCOPON 600 CSUP à 50% d'extrait sec
- anti-mousse silicone RHODORSIL 20472

On prépare une solution à 40% d'extrait sec de polyacrylate, par dissolution de 150g de polyacrylate dans 100g d'eau.

- Selon le mode opératoire de l'exemple 6, on prépare un mélange de 50g de
- 10 GLUCOPON 600 CSUP et de 200g de polyacrylate, mélange que l'on ajoute petit à petit à 100g de RHODORSIL 20472, jusqu'à inversion de phase.

La composition de l'émulsion obtenue est la suivante :

- 16,6% de polyacrylate exprimé en sec
- 38,7% d'anti-mousse
- 15 - 6,1% de GLUCOPON 600 CSUP, exprimé en sec
- le complément à 100% d'eau

Cette émulsion est ensuite séchée sur plaque de verre en étuve à 80°C, pendant une journée.

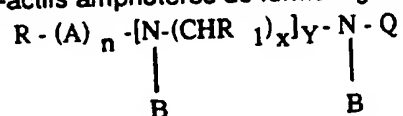
Le produit obtenu est broyable ; on obtient une poudre ayant la composition suivante :

- 20
- 29,9% de polyacrylate sec
  - 59,2% d'anti-mousse
  - 9,3% de GLUCOPON 600 CSUP sec
  - 1,5% d'eau

Cette poudre est redispersable dans l'eau sous forme d'une émulsion.

## REVENDEICATIONS

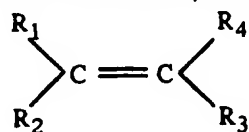
1. Granulés redispersables dans l'eau, obtenus par séchage d'une émulsion huile dans eau comprenant :
  - 5       - au moins une matière active sous forme de liquide hydrophobe,
  - au moins un composé hydrosoluble susceptible de former au cours de l'opération de séchage un film continu solide emprisonnant les gouttelettes de matière active hydrophobe
  - de l'eau
  - 10       - et au moins un agent tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau-agent tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie, à des concentrations supérieures, d'une phase cristal liquide de type hexagonale, cubique ou lamellaire stable au moins jusqu'à 65°C.
  - 15
2. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le tensio-actif principal est un tensio-actif anionique.
3. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le tensio-actif principal est choisi parmi les tensio-actifs glycolipidiques anioniques.
- 20   4. Granulés selon la revendication 4, caractérisés en ce que le tensio-actif glycolipidique est choisi parmi les dérivés de acides uroniques.
- 25   5. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le tensio-actif principal est choisi parmi les tensio-actifs amphotères de formule générale suivante :



- 30   formule dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle comprenant 7 à 22 atomes de carbone, R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, A représente un groupement (CO) ou (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), n vaut 0 ou 1, x vaut 2 ou 3, y vaut 0 à 4, Q représente un radical -R<sub>2</sub> - COOM avec R<sub>2</sub> représentant un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou encore un groupement ammonium quaternaire dans lequel les radicaux
- 35   liés à l'atome d'azote, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un

radical alkyle ou hydroxyalkyle possédant 1 à 6 atomes de carbone, et B représente H ou Q.

- 5 6. Granulés selon la revendication 5, caractérisés en ce que le tensio-actif amphotère comprend au moins deux groupements carboxyliques.
7. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le tensio-actif principal est un tensio-actif non-ionique.
- 10 8. Granulés selon la revendication 7, caractérisés en ce que le tensio-actif non-ionique présente une partie hydrophile contenant un ou plusieurs motif(s) saccharide(s) contenant de 5 à 6 atomes de carbone
- 15 9. Granulés selon la revendication 8, caractérisés en ce que le tensio-actif non-ionique à structure saccharide est un alkylpolyglucoside.
- 20 10. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les espèces minérales telles les silicates de métal alcalin, les polymétaphosphates de métal alcalin.
- 25 11. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi des espèces organiques comme l'urée, les sucres ou leurs dérivés.
- 30 12. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que les sucres et leurs dérivés sont choisis parmi les oses, les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés.
13. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :



formule dans laquelle Ri, identiques ou différents, représentent H, CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>H avec n = 0 à 4.

14. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les tensio-actifs principaux.
- 5 15. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils peuvent comprendre en outre au moins un tensio-actif supplémentaire ionique.
- 10 16. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la teneur en matière active est d'au moins 20 parties, de préférence comprise entre 40 et 90 parties en poids pour 100 parties de granulés.
- 15 17. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la quantité de tensio-actif principal est comprise entre 1 et 40 parties en poids, de préférence entre 1 et 30 parties en poids pour 100 parties en poids de granulés.
- 20 18. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la quantité de composé hydrosoluble est comprise entre 7 et 50 parties en poids pour 100 parties en poids de granulés.
- 25 19. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le tensio-actif supplémentaire est compris entre 5 et 10.
20. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le composé hydrosoluble est compris entre 20 / 80 - 90 / 10.
- 30 21. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'émulsion comprend 10 à 70 % en poids de matières sèches.
22. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le séchage est effectué par atomisation.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B01J2/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J C09B A01N C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | WO,A,94 09058 (RHONE POULENC CHIMIE<br>;DERIAN PAUL JOEL (FR); FEDER MICHEL (FR);<br>PA) 28 April 1994<br>see the whole document<br>---                                     | 1-23                  |
| A          | EP,A,0 550 276 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV<br>(NL)) 7 July 1993<br>see page 2, line 24 - page 3, line 34<br>see page 9, line 15 - page 12, line 27<br>---                    | 1-23                  |
| A          | DATABASE WPI<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 81-50852d<br>XP002008368<br>& JP,A,56 061 497 (NIPPON SURFACTANT KK) ,<br>26 May 1981<br>see abstract<br>----- | 1-23                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1996

Date of mailing of the international search report

13.01.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01654

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO-A-9409058                              | 28-04-94            | FR-A- 2697025              | 22-04-94            |
|   |                     | EP-A- 0665861              | 09-08-95            |
|   |                     | JP-T- 8504844              | 28-05-96            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0550276                              | 07-07-93            | BR-A- 9205201              | 06-07-93            |
|   |                     | CA-A- 2086224              | 01-07-93            |
|   |                     | DE-D- 69210580             | 13-06-96            |
|   |                     | DE-T- 69210580             | 02-10-96            |
|   |                     | ES-T- 2087466              | 16-07-96            |
|   |                     | JP-A- 5294823              | 09-11-93            |
|   |                     | US-A- 5501812              | 26-03-96            |
|   |                     | ZA-A- 9210070              | 29-06-94            |
| -----                                     |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
PCT/FR 96/01654

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B01J2/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 B01J C09B A01N C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A         | WO,A,94 09058 (RHONE POULENC CHIMIE<br>;DERIAN PAUL JOEL (FR); FEDER MICHEL (FR);<br>PA) 28 Avril 1994<br>voir le document en entier<br>---                                | 1-23                          |
| A         | EP,A,0 550 276 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV<br>(NL)) 7 Juillet 1993<br>voir page 2, ligne 24 - page 3, ligne 34<br>voir page 9, ligne 15 - page 12, ligne 27<br>---          | 1-23                          |
| A         | DATABASE WPI<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 81-50852d<br>XP002008368<br>& JP,A,56 061 497 (NIPPON SURFACTANT KK) ,<br>26 Mai 1981<br>voir abrégé<br>----- | 1-23                          |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*A\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Belleghem, W



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Indice Internationale No

PCT/FR 96/01654

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO-A-9409058                                    | 28-04-94               | FR-A- 2697025                           | 22-04-94               |
|   |                        | EP-A- 0665861                           | 09-08-95               |
|   |                        | JP-T- 8504844                           | 28-05-96               |
| -----   |                        |   |                        |
| EP-A-0550276                                    | 07-07-93               | BR-A- 9205201                           | 06-07-93               |
|   |                        | CA-A- 2086224                           | 01-07-93               |
|   |                        | DE-D- 69210580                          | 13-06-96               |
|   |                        | DE-T- 69210580                          | 02-10-96               |
|   |                        | ES-T- 2087466                           | 16-07-96               |
|   |                        | JP-A- 5294823                           | 09-11-93               |
|   |                        | US-A- 5501812                           | 26-03-96               |
| ZA-A- 9210070                                   | 29-06-94               |   |                        |
| -----   |                        |   |                        |